Ueber einige

Abkömmlinge des β-Methylumbelliferon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Julius Obermiller

aus Cannstatt.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tübingen.

Verlag von Franz Pietzcker

1900.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann, meinen besten Dank auszusprechen für das Interesse und die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Teil werden lassen.

Einleitung.

Nachdem Fittig [1]) das schon vorher von Perkin synthetisch aus Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid dargestellte Kumarin — ein im Waldmeister und in der Tonkabohne vorkommender Riechstoff — als das δ-Lakton der o-Oxyzimmtsäure charakterisiert hatte, machte man bald nachher die Erfahrung, dass eine Reihe anderer, im Pflanzenreich vorkommender Stoffe direkte Abkömmlinge eben dieses Kumarin's sind, und zwar Oxykumarine. Hiezu gehören vor allem als 4-Oxykumarin das in Umbelliferenharz, sowie in der Rinde von Daphne-Arten vorkommende Umbelliferon, das ebenfalls in der Rinde von Daphne-Arten vorkommenden Daphnetin, ein 3. 4-Dioxykumarin, und in der Rosskastanie das Aeskulatin, ein 4. 5-Dioxykumarin.

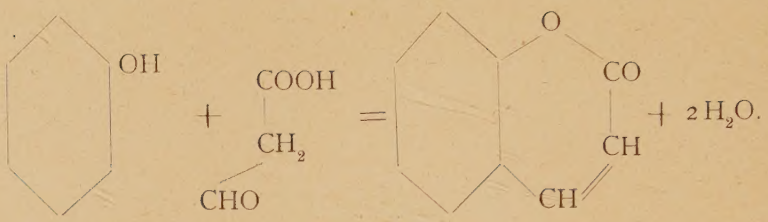
v. Pechmann [2]) gelang es nun, durch Erwärmen von Phenol und Aepfelsäure mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls Kumarin darzustellen. Er nahm an, dass sich die Aepfelsäure intermediär unter Abspaltung von Ameisensäure in den Halbaldehyd der Malonsäure verwandelt, welcher sich dann mit Phenol zu Kumarin kondensiert:

I.

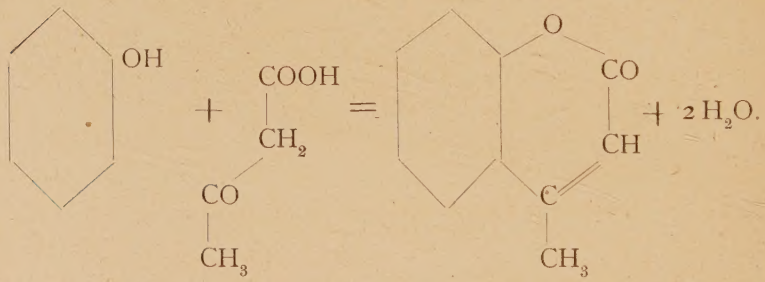
$$\begin{array}{l} CHOH - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} + H \cdot COOH$$

1) A. 153. 358.
2) B. 17, 929.

II.



Wenn diese Annahme richtig war, dann mussten auch andere β-Ketosäuren durch Kondensation mit Phenolen zu Kumarinen führen. Und thatsächlich gelang es auch v. Pechmann und Duisberg [1]) durch Kondensation von Acetessigester mit Phenolen zu im Laktonring β-methylsubstituierten Kumarinen zu gelangen:



Während jedoch Phenole, die 2 Hydroxylgruppen in m-Stellung haben, wie Resorcin, Orcin, Oxyhydrochinon, Pyrogallol, beinahe quantitative Ausbeuten an Kumarinen liefern, gelingt eine Kondensation mit anderen Phenolen nur sehr schwer, in vielen Fällen überhaupt nicht. Um daher möglicherweise zu Oxykumarinen zu gelangen, die nicht durch direkte Synthese zu bekommen waren, hatten v. Pechmann und Cohen [2]) versucht, aus β-Methylumbelliferon durch Nitrieren und Verwandlung der Nitrogruppe in die Amino- bezw. Diazo-Gruppe ein Dioxykumarin darzustellen.

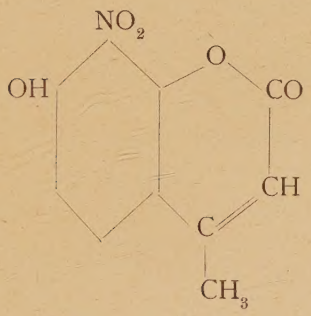
1) B 16, 2119.
2) B 17, 2136.

Die Versuche führten nicht zu dem gewünschten Resultat, weil die Genannten statt des Diazokörpers eine, von ihnen für ein Nitrosoprodukt gehaltene Verbindung erhielten, welche sich nicht in ein Dioxykumarin verwandeln liess und übrigens, wie sich jetzt herausgestellt hat, nicht ganz rein war.

Meine Aufgabe lag nun darin, obige Untersuchungen zu wiederholen und die Natur des betreffenden, sogenannten Nitrosokörpers näher zu untersuchen. Ich habe dabei die Vorschriften zur Darstellung des Nitro-β-methylumbelliferon und des Amino-β-methylumbelliferon etwas modifiziert, weshalb sie hier Erwähnung finden sollen.

Theoretischer Teil.

3-Nitro-β-methylumbelliferon.



v. Pechmann und Cohen erhielten durch Nitrieren von β-Methylumbelliferon mit der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessig ein Mononitroumbelliferon [1]), dessen in den Berichten fehlender Schmelzpunkt von Cohen in dessen Dissertation zu 255° angegeben wird. Bei der Wiederholung dieser Versuche erhielt ich ein Produkt, dessen Schmelzpunkt wenig über 230° stieg. Späterhin führte ich die Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure aus und erhielt eine Nitroverbindung, deren Schmelzpunkt ebenfalls relativ niedrig lag.

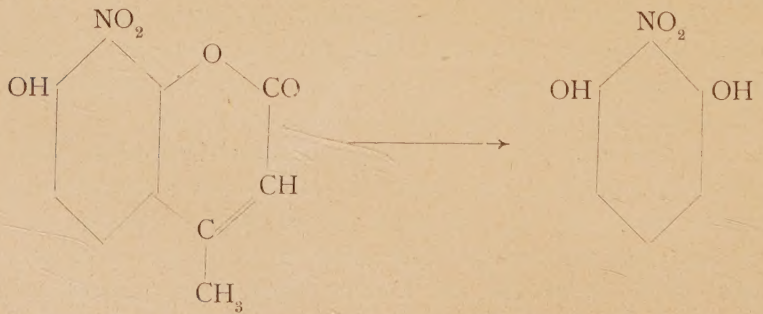
Krystallisiert man das Rohprodukt aus Nitrobenzol um, so erhält man ein sehr feines Krystallpulver vom Schmelzpunkt 228°. Krystallisiert man dieses dann aus einem Gemenge von Nitrobenzol und Alkohol um, so entstehen, namentlich, wenn man die Lösung einige Zeit gekocht hat, citronengelbe, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 259,5°. Diese höher schmelzende Form konnte ich nicht mehr in die

1) B. 17, 2136.

niedriger Schmelzende umwandeln. In gleicher Weise wurde durch ein Gemenge von Nitrobenzol und Methylalkohol oder Glycerin der Nitrokörper in die höher schmelzende Form umgewandelt. Beim Zusatz von Eisessig stieg der Schmelzpunkt nur um wenige Grade.

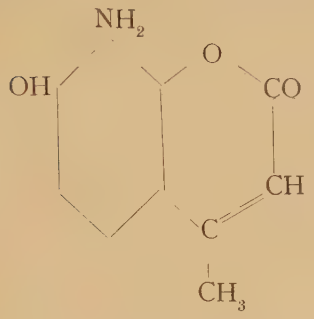
Es scheint, dass die Anwesenheit von Alkoholgruppen im Lösungsmittel diese Umwandlung sehr begünstigt. In ihrem chemischen Verhalten zeigen die beiden Modifikationen keine Verschiedenheit.

β-Methylumbelliferon wird durch kochende Alkalien in die Salze einer im freien Zustand unbeständigen Kumarinsäure verwandelt. Kocht man etwas längere Zeit, so wird die Verbindung vollkommen gespalten, und es entsteht Resorcin. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt das Nitroderivat. Zum Nachweis der Stellung der Nitrogruppe schien es daher am einfachsten, die Spaltung mittels Alkalien zu versuchen, jedoch ohne Erfolg; merkwürdigerweise trat dabei immer der Geruch nach Ammoniak auf. Dagegen gelang die Zerlegung durch Erhitzen mit starkem Ammoniak im Rohr bei möglichst niederer Temperatur. Ich bekam so das mit Wasserdämpfen flüchtige 2-Nitroresorcin, welches sich durch intensiven Geruch nach o-Nitrophenol kennzeichnet. Also musste das vorliegende Nitro-β-methylumbelliferon die Nitrogruppe in 3-Stellung haben.



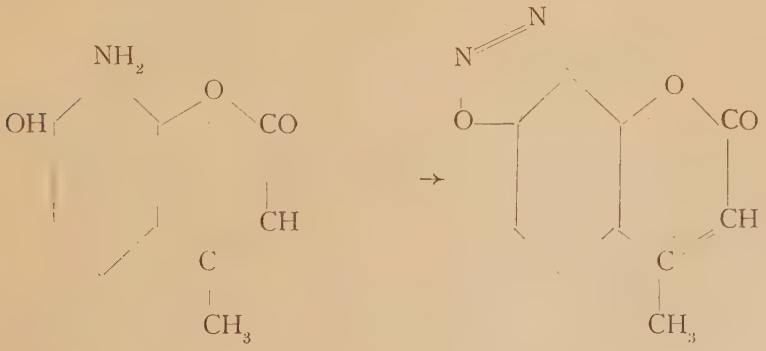
Zur näheren Charakterisierung des noch wenig bekannten 2-Nitroresorcin stellte ich noch nach Schotten-Baumann-scher Methode das Dibenzoat her.

3-Amino-β-methylumbelliferon.



Zur Herstellung dieser Base kann die rohe Nitroverbindung verwendet werden. Ich habe im Gegensatz zu v. Pechmann und Cohen, welche mit Zinn und Salzsäure reduzierten, die glatter verlaufende Reduktion mit Zinnchlorür vorgezogen. Das so erhaltene Amin zeigte schliesslich einen Schmelzpunkt, der über 20° höher lag, als von v. Pechmann und Cohen angegeben war. Es zeigt das allgemeine Verhalten der o-Aminophenole.

Das Amin liefert unter richtig gewählten Bedingungen bei der Behandlung mit salpetriger Säure schöne, orangerote Nadeln, welche auch v. Pechmann und Cohen erhalten haben. Diese sind sofort rein und sind weder die Nitrosoverbindung, wofür sie von v. Pechmann und Cohen gehalten wurden, noch die normale Diazoverbindung, sondern ein Diazoanhydrid:



Diese Verbindung ist in Lösung sehr unbeständig, und es empfiehlt sich deshalb nicht, dieselbe umzukrystallisieren, wie v. Pechmann und Cohen es gethan haben; dadurch erklärt sich auch, wie ich mich durch den Versuch überzeugte, das von v. Pechmann und Cohen angegebene irreführende Resultat der von ihnen ausgeführten Stickstoffanalyse.

Dieses Diazoanhydrid zeigt das Verhalten der von Bamberger [1]) beschriebenen, und nachher von Bamberger und Marie Baum [2]) näher untersuchten Diazooxyde.

Von Alkalien wird die Verbindung langsam mit roter, schwach blau fluoreszierender Farbe gelöst. Beim Ansäuern fällt jedoch nicht mehr das Diazooxyd, sondern ein dunkelrotes, farbstoffähnliches, schmieriges Produkt.

Mit Resorcin in alkalischer Lösung, etwas langsamer mit R-salz, entstehen intensiv gefärbte Lösungen, was mit dem Diazocharakter der Verbindung vollkommen im Einklang steht.

Von kochenden Säuren wird die Verbindung äusserst langsam angegriffen; unter Entweichen von Stickstoff entsteht eine harzartige, dunkle Substanz, aber kein Dioxykumarin, selbst nicht unter mannigfachst variierten Bedingungen.

Wird das Diazooxyd mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol übergossen, so entweicht auf Zusatz von etwas molekularem Kupfer ziemlich rasch aller Stickstoff unter Auftreten des Geruchs nach Aldehyd; es bildet sich dabei einfach β-Methylumbelliferon zurück.

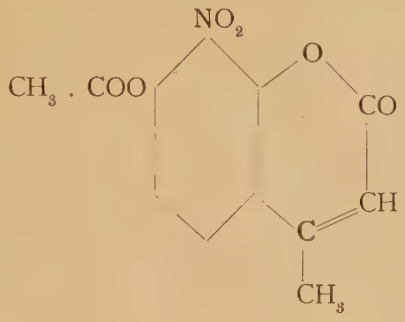
Bei Behandlung mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure entsteht ebenfalls β-Methylumbelliferon zurück. Ein interessanter Beleg dürfte dieses letztere Verhalten für die Konstitution des Diazooxydes sein, da diesem Austausch der Diazogruppe gegen Wasserstoff Bamberger und Marie Baum in ihrer erwähnten Arbeit bei Diazooxyden allgemein beobachtet haben.

1) B. 27, 679.

2) Vierteljahrsschr. der naturforsch. Gesellsch. Zürich, Band 43: „Ueber Naphtalendiazooxyde."

Acetylverbindungen.

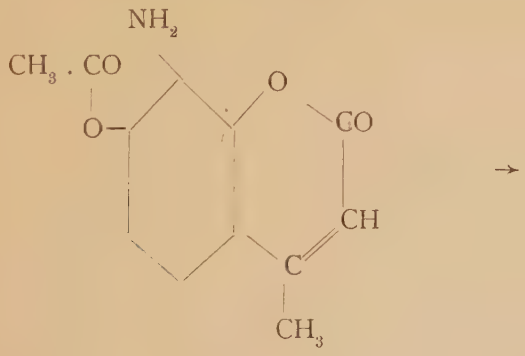
Um aus dem 3-Amino-β-methylumbelliferon eine normale Diazoverbindung, welche voraussichtlich in die entsprechende Hydroxylverbindung, das gesuchte Dioxykumarin, verwandelt werden kann, zu erhalten, sollte zum Schutze der Hydroxylgruppe diese acetyliert werden. Zu dem Zwecke wurde das Nitroumbelliferon in das entsprechende Acetat

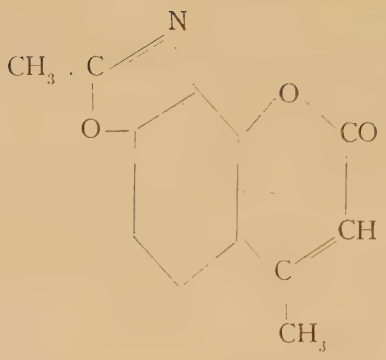


verwandelt.

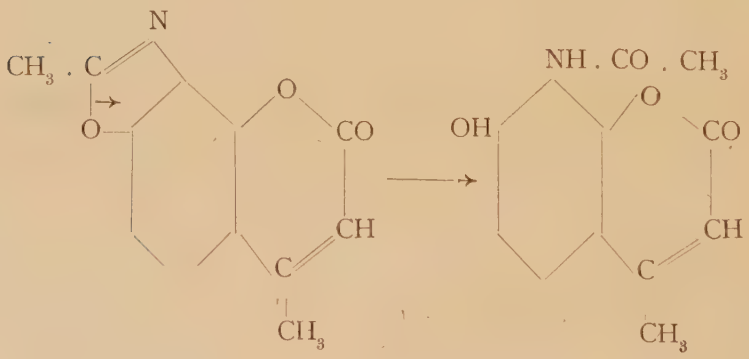
Dieses Acetat liefert, mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, nicht das erwartete Amin, sondern je nach der Art der Behandlung des Reaktionsproduktes 2 verschiedene Körper.

Giesst man das Reaktionsprodukt in überschüssiges Alkali, so extrahiert Aether daraus Aethenyl-3-amino-β-methylumbelliferon, — ein Oxazolabkömmling, der durch Anhydridbildung aus der erwarteten Aminbase entstanden ist.

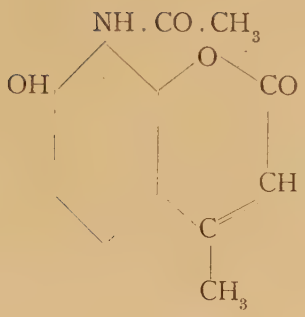




Dieser Körper, anscheinend eine sehr schwache Base, die nur mit starken Säuren sehr unbeständige Salze bildet, öffnet beim Stehen mit verdünnten Säuren mit grosser Leichtigkeit seinen Oxazolring wieder unter Wasseraufnahme, jedoch nach der anderen Seite, wodurch die Acetylgruppe in den Aminrest transferiert wird.



Verdünnt man das Reaktionsprodukt dagegen mit Wasser, so erhält man unmittelbar das im Aminrest acetylierte 3-Amino-βmethylumbelliferon,



welches zweifellos aus intermediär gebildeten Aethenyl-3-amino-β-methylumbelliferon entstanden ist.

Das Auftreten einer analogen Anhydrobase wurde übrigens von Hübner und Stünkel [1]) bei der Reduktion von o-Nitrophenylbenzoat, und von Ladenburg [2]) beim Acetylieren von o-Aminophenol beobachtet. Ausserdem erschien, als diese Versuche bereits beendigt waren, eine Abhandlung von James B. Ransom [3]), welcher bei der Reduktion von o-Nitrophenyl-äthyl-kohlensäureester eine ganz ähnliche Umlagerung festgestellt hatte.

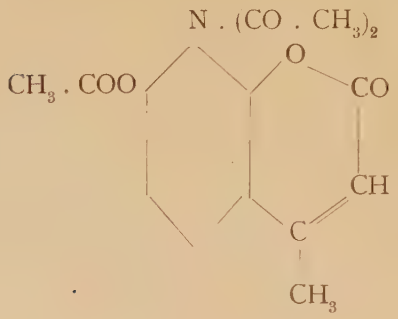
Die Verseifung des monacetylierten Amin's gelingt bei längerem Kochen mit starker Salzsäure bis zur Lösung. Dass thatsächlich das entsprechende Amin zurückgebildet wurde, habe ich ausser durch den Schmelzpunkt auch noch durch Entstehen des Diazooxydes bewiesen, das scharf den entsprechenden Verpuffungspunkt hatte.

Das Monacetylderivat spaltet sich beim Destillieren im Vakuum zum Teil wieder in Wasser und die Anhydrobase.

Als ich versuchsweise das Amin acetylierte, bekam ich einen Körper, bei dem mehrere übereinstimmende Analysen nicht auf 2, sondern auf 3 eingetretene Acetylgruppen wiesen.

1) Ann. 210, 384.
2) Ber. 9, 1524.
3) Am. Vol. 23, 1; Ber. 33, 199.

Es würde dabei also die Aminogruppe sofort 2mal acetyliert werden; obwohl ein solcher Fall in dieser glatten Weise bisher wohl noch nicht beobachtet worden ist, so ist doch anzunehmen, dass eine solche Diacetylierung viel häufiger vorkommt, als bekannt ist. Die Konstitution dieses Triacetylderivates dürfte folgende sein:

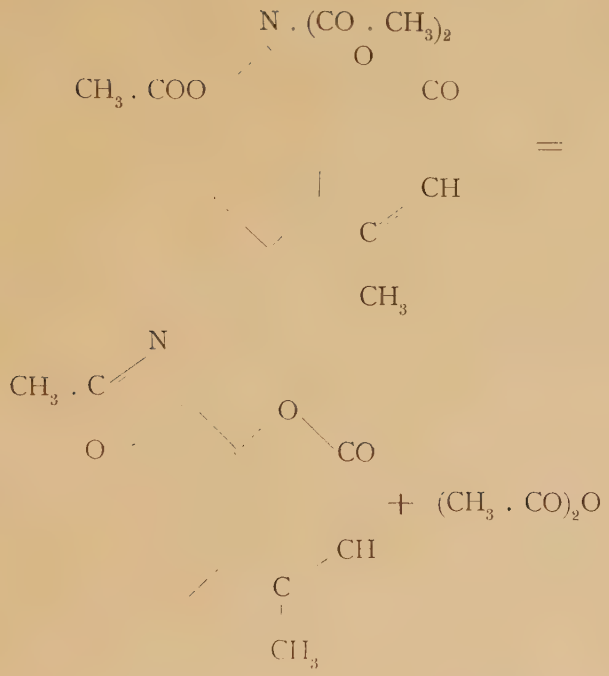


Ulfers und Janson [1]) haben beobachtet, dass saure Gruppen in o-Stellung die Diacetylierung der Aminogruppe in auffallendem Masse begünstigen. In diesem Falle wird also der Eintritt der 2 Acetylgruppen durch die Nähe von 2 sauren Gruppen begünstigt.

Eine direkte Acetylbestimmung scheiterte an der schweren Verseifbarkeit des Körpers, welche nur bei längerem Kochen mit starker Salzsäure möglich ist.

Ein Beweis, dass thatsächlich eine Triacetylverbindung vorlag, liegt darin, dass dieser Körper bei der trockenen Destillation im Vakuum zum Teil wieder in die Anhydrobase übergieng unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid, welches sich in der Vorlage ansammelte.

1) Ber. 27, 95



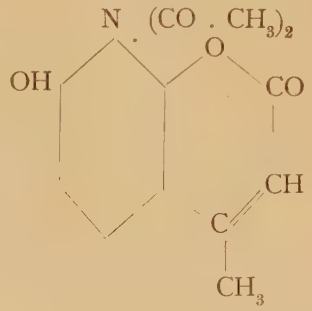
Das gebildete Essigsäureanhydrid wurde objektiv als solches dadurch nachgewiesen, dass es beim Schütteln mit einer Lösung von β-Methylumbelliferon in Natriumcarbonat β-Methylumbelliferonacetat lieferte, welches sich durch Eigenschaften und Schmelzpunkt identifizieren liess.

Die Triacetylverbindung entsteht übrigens auch durch weiteres Acetylieren der Monacetylverbindung; die Anhydrobase jedoch wird durch Essigsäureanhydrid nicht mehr verändert.

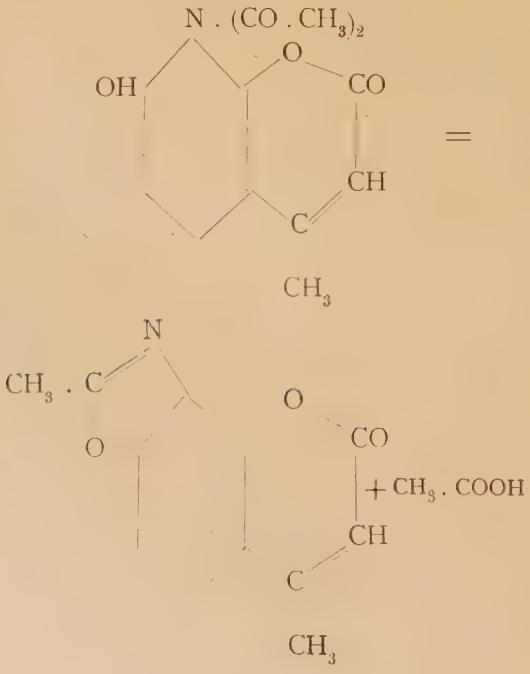
Wird nun dieses 3 fach acetylierte Amin mit alkoholischem Kali kalt behandelt, so löst es sich sofort. Wieder ausgefällt stellt es einen in Alkalien leicht löslichen Körper dar. Die Lösung zeigt beim Verdünnen schön blaue Fluorescenz, doch nicht so stark, wie beim Monacetamido-β-methylumbelliferon.

Beim Erwärmen des 3 fach acetylierten Amin mit konzentrierter Salzsäure geht es ziemlich leicht in Lösung. Beim

Erkalten krystallisiert derselbe alkalilösliche Körper aus, wie der durch Lösen in alkoholischem Kali entstandene. Die Analysen stimmten auf ein 2fach acetyliertes Amin.



Bei der trockenen Destillation im Vakuum lieferte es wieder die Anhydrobase teilweise; in der Vorlage sammelte sich Essigsäure an, welche durch Verwandlung in ihr Silbersalz identifiziert wurde.



Ein längeres Kochen dieser Diacetylverbindung mit starker Salzsäure führt unter Abspaltung der Acetylgruppen zum Amin.

Methyläther.

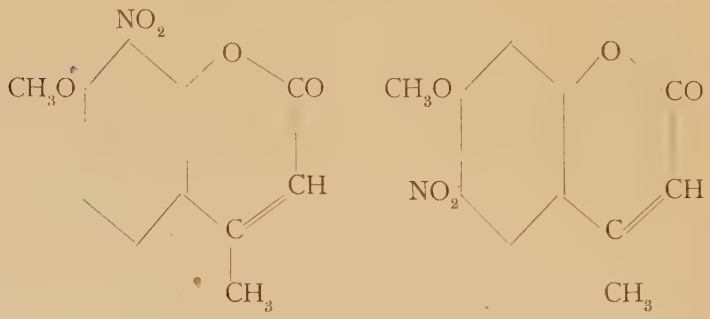
Da, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, die Darstellung des nur im Hydroxylrest acetylierten Aminoumbelliferons nicht gelang, und es daher auch nicht möglich war, mittels salpetriger Säure zu einem Dioxykumarin zu gelangen, so stellte ich ähnliche Versuche an dem im Hydroxylrest methylierten Aminoumbelliferon an.

Die im Rohr vorgenommene Methylierung lieferte sehr schlechte Ausbeuten. Ob die schon häufig gemachte Beobachtung, dass Nitrogruppen in o-Stellung die Ausbeuten stark beeinträchtigen, schuld daran trägt, vermag ich nicht zu entscheiden. Ein Versuch, aus dem Silbersalz den Methyläther darzustellen, lieferte bessere Ausbeuten, jedoch ein unreines Präparat.

Umgekehrt methylierte ich jetzt zuerst das Umbelliferon, was ziemlich glatt geht. Auf analoge Weise in konzentrierter Schwefelsäure nitriert, bekam ich kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge von 2 Isomeren. Das eine, das zur Hauptsache entsteht, ist identisch mit dem oben genannten, durch Methylierung des Nitrokörpers entstandene Methyläther. Das andere unterscheidet sich durch höheren Schmelzpunkt, schwerere Löslichkeit und schönere Krystalle wesentlich. Eine Trennung des Isomerengemenges gelingt auf Grund der schwereren Löslichkeit des hochschmelzenden Methyläthers.

Von diesem hochschmelzenden Methyläther durch Spaltungsversuche, in analoger Weise zum Nachweis der Stellung der Nitrogruppe, zu einem Nitroresorcin zu gelangen, schlug zwar fehl, doch ist wohl anzunehmen, dass in diesem Falle die Nitrogruppe in die andere o-Stellung zur Methoxylgruppe getreten ist, es folglich ein 5-Nitro-7-methylumbelliferonäther

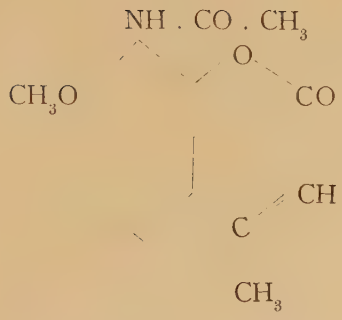
wäre. Für die 5-Stellung dieser Nitrogruppe spricht auch die Thatsache, dass Kumarin beim Nitrieren ebenfalls ein 5-Nitrokumarin giebt. Die beiden Isomeren hätten dann folgende Konstitution:



Das aus 5-Nitro-4-methylumbelliferonmethyläther durch Reduktion entstandene Amin fluoresziert sehr stark grün im Alkohol, im Gegensatz zum isomeren Amin, das nur schwache Fluorescenz zeigt. Eben diese starke Fluorescenzerscheinung weist auf dieselbe Stellung der Substituenten, wie im Aeskulatin hin, also 4. 5-Stellung, da die beiden andern Dioxykumarine keine Fluoreszenz zeigen.

Die Reduktion dieser beiden Nitromethyläther gelingt sehr leicht. Die entsprechenden Amine unterscheiden sich wieder durch Schmelzpunkt und Löslichkeit. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht ein leicht lösliches Diazosalz, welches unerwarteter Weise nicht in das entsprechende Phenol verwandelt werden konnte; statt dessen entstanden rote, alkalilösliche Flocken.

Um die Natur des Monacetylderivates des 3-Amino-4-methylumbelliferon näher zu untersuchen, acetylierte ich auch den Methyläther des 3-Amino-4-methylumbelliferon. Es entstand dabei ein Monacetylderivat folgender Zusammensetzung:



Derselbe Körper entstand auch beim Methylieren des 3-Acetamido-β-methylumbelliferon mit Jodmethyl. Auch aus dem Diacetylderivat erhielt ich mit grosser Wahrscheinlichkeit beim Methylieren mit Jodmethyl denselben Körper. Da diese Acetylderivate aus Wasser umkrystallisiert wurden, wäre die Entstehung eines Monacetylderivates aus dem Diacetylderivat durch partielle Verseifung zu erklären. Leider bekam ich beim Methylieren dieser Acetylderivate nur soviel an reiner Substanz, um durch Schmelzpunkte, sowie Schmelzpunkte der Gemische und sonstiges Verhalten die Identität festzustellen.

Ausserdem entstand bei diesen Methylierungsversuchen aus beiden Acetylderivaten ein, am besten aus Alkohol krystallisierender, alkaliunlöslicher Körper vom Schmelzpunkt 236°, dessen Konstitution jedoch nicht festgestellt werden konnte. Er zeigte die Tafel'sche Reaktion und fluoreszierte in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichblauer Farbe. Ein ganz gleiches Verhalten und gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Körper, der beim Behandeln dieser Acetylderivate mit ätherscher Diazomethanlösung entstanden war.

Kumarin- und Kumarsäuren.

Die Oeffnung des Laktonringes aller dieser Nitrokörper gelingt, wenn man mit etwa der 4fachen Menge 50% Kalilauge längere Zeit kocht. Dieser Vorgang lässt sich am besten bei den alkaliunlöslichen Methyläthern beobachten.

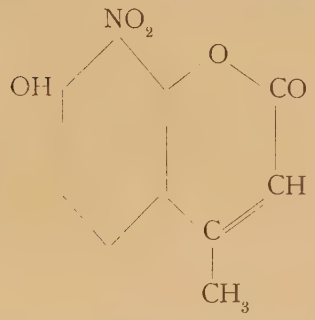
Zuerst gehen sie in Lösung unter Bildung der kumarinsauren Salze. Diese können als Baryumsalze ganz leicht niedergeschlagen werden. Werden diese Baryumsalze mit Säuren zersetzt, so entsteht das entsprechende Nitrokumarin wieder.

Wird die alkalische Lösung des kumarinsauren Salzes etwa 3 Stunden gekocht, und dann angesäuert, so entsteht ein sodalöslicher Niederschlag, in welchem nun die existenzfähige Kumarsäure vorliegt.

Die Methyläther der entsprechenden Aminokumarine lösen sich in Alkali noch leichter. Schon nach einigen Augenblicken scheint die Lösung kumarinsaures Salz zu enthalten, das beim Ansäuern wieder das Aminokumarin liefert. Die Entstehung von Kumarsäure wurde nicht beobachtet, vielmehr färbt sich die alkalische Lösung sehr rasch grün, was wohl auf die Spaltung des Körpers unter Bildung von Aminoresorcin hindeutet, das ja bekanntlich, namentlich in alkalischer Lösung, sich sehr rasch oxydiert.

Experimenteller Teil.

3-Nitro-β-methylumbelliferon.



20,0 gr β-Methylumbelliferon werden kalt in 200,0 gr reiner, konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dazu lässt man genau 1 Molekül Salpetersäure (7,20 gr wasserfreie Säure), mit dem 3fachen Gewicht reiner, konzentrierter Schwefelsäure vermischt, unter gutem Rühren langsam zutröpfeln, wobei durch Einstellen in ein Kältegemisch die Temperatur jedenfalls unter 0^0 zu halten ist. Nach kurzem Stehen wird die Lösung in etwa die 10fache Menge Wassers langsam eingegossen. Es scheidet sich sofort das Nitroprodukt in hellgelben Flocken aus. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge und wieder Ausfällen mit Säuren lässt es sich in genügender Reinheit zur Weiterverarbeitung erhalten.

Der Körper kann durch Umkrystallisation aus Nitrobenzol, auch Eisessig, in feinen, hellgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 228^0 erhalten werden.

Durch Erhitzen mit einem Gemenge von Nitrobenzol und

Alkohol, am besten 2 Teile Nitrobenzol und 1 Teil Alkohol, geht er in eine Form über, welche in etwas derberen, citronengelben Prismen vom Schmelzpunkt 259,5° krystallisiert.

Leicht löslich in Nitrobenzol, schwerer in Eisessig. Sehr schwer in Alkohol und Benzol. Kaum löslich in Wasser, doch verleiht es diesem deutliche Gelbfärbung.

Leicht löslich ausserdem in ätzenden und kohlensauren, wie doppeltkohlensauren Alkalien.

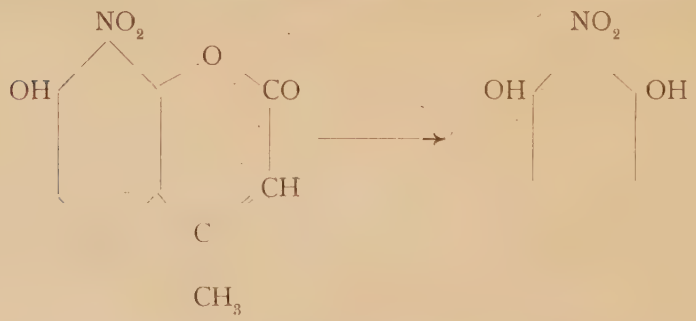
Da vom hochschmelzenden Nitroprodukt bereits eine Analyse von Cohen (l. c.) vorlag, so habe ich zur Identifikation nur noch das niederschmelzende Nitroprodukt analysiert.

I. 0,133 Substanz gaben 0,2639 CO_2 und 0,0416 H_2O
II. 0,143 „ „ 0,2835 CO_2 und 0,0424 H_2O

Für $C_{10}H_7O_5N = 221$

Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C = 54,3	54,1	54,1	%
H = 3,2	3,5	3,2	%

Abbau des 3-Nitro-β-methylumbelliferon zu 2-Nitroresorcin.



3-Nitro-β-methylumbelliferon wird mit der 10fachen Menge starken Ammoniaks im Rohr 5—6 Stunden auf höchstens 80—85° erhitzt. Hierauf wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit schwach gespanntem Wasserdampfstrome das 2-Nitro-

resorcin übergetrieben. Dieses wird dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether entzogen, und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es stellte so schön orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 85° dar, von dem ihm eigenen starken o-Nitrophenolgeruch.

0,1133 Substanz gaben 0,1924 CO_2 und 0,0355 H_2O.

Für $C_6H_5O_4N = 155$

Berechnet:		Gefunden:	
C = 46,4		46,3	%
H = 3,3		3,5	%.

Eine kleine Probe 2-Nitroresorcin, das nach der von Weselsky und Benedikt [1]) angegebenen Vorschrift für Resazoïn als Nebenprodukt gewonnen wurde, zeigte sich in seinem Verhalten völlig identisch mit obigem Nitroresorcin, und es blieb auch der Schmelzpunkt nach Vermischung mit dem aus Nitroumbelliferon erhaltenen Nitroresorcin derselbe.

2-Nitroresorcindibenzoat.

NO_2

$C_6H_5 . COO$ | $O . CO . C_6H_5$.

2-Nitroresorcin wird mit Natriumcarbonat zur Lösung gebracht und mit Benzoylchlorid stark durchschüttelt, bis die rote Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist Das abgeschiedene Benzoat wird gesammelt und stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne, glänzende Nädelchen dar von bräunlich-weisser Farbe. Sie schmelzen bei 139°.

1) M. I. 886.

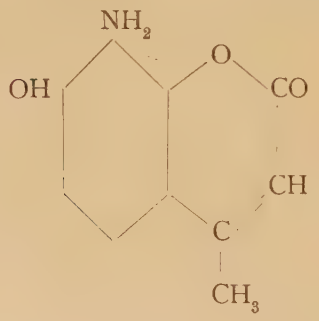
Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Die Verseifung gelingt leicht mit Alkalien.

0,0807 Substanz gaben 0,1957 CO_2 und 0,0275 H_2O.

Für $C_{20}H_{13}O_6$ N = 363

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,1	66,2 %
H = 3,6	3,8 %

3-Amino-β-methylumbelliferon.



16,0 gr Zinnchlorür werden in 15,0 gr konzentrierter Salzsäure gelöst und 10,0 gr Alkohol zugesetzt. In diese Lösung trägt man allmählig unter Erwärmen 5,0 gr des 3-Nitro-β-methylumbelliferon ein, wobei die Heftigkeit der Reaktion durch Eintauchen in kaltes Wasser zu mässigen ist. Nach erfolgter Lösung setzt man noch 30,0 gr konzentrierte Salzsäure zu und stellt in kaltes Wasser. Nach etwa einstündigem Stehen ist das Zinndoppelsalz des Amin's vollständig abgeschieden. Dieses wird rasch auf mit Leinwand überdecktem Filter abgesaugt, in Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt.

Aus der vom Schwefelzinn abfiltrierten Flüssigkeit wird das Amin am besten mit Natriumacetat abgeschieden, da es keine essigsauren Salze zu bilden vermag. Man krystallisiert am besten aus einem Gemisch von 1 Teil Nitrobenzol mit

2 Teilen Alkohol um, woraus es in kleinen hellgelben Nädelchen zu erhalten ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 269,5° (247° nach Cohen), jedoch beginnt eine teilweise Zersetzung schon etwa 20° vorher unter Abscheidung kleiner brauner Tröpfchen.

Leicht löslich in Nitrobenzol und Eisessig; schwerer in Alkohol, Aether, Chloroform, Wasser.

Das schwefelsaure Salz stellt weisse, flaumähnliche Kryställchen dar, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid intensiv blau-grüne Färbung.

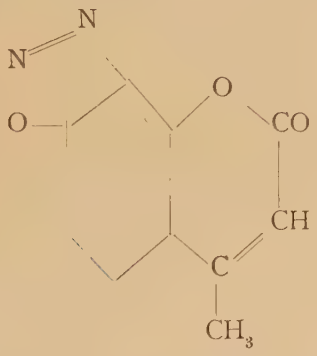
Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach blauer Fluorescenz, die beim Erwärmen verschwindet.

Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien ohne Fluorescenz.

Die Lösung in Alkohol zeigt deutlich grüne Fluorescenz.

Die Analyse des Amins wurde bereits von Cohen (l. c.) ausgeführt.

β-Methylkumarin-3. 4-diazooxyd.



5,0 gr 3-Amino-β-methylumbelliferon werden in 150,0 gr Wasser und 20,0 gr konzentrierter Salzsäure gelöst, und dazu genau 1 Molekül Natriumnitrit (1,805 gr), in etwas Wasser gelöst, auf einmal zugesetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung orangeroter Nadeln. Man stellt nun in Eis,

filtriert nach spätestens $^1/_2$ Stunde ab, spült nach dem Auswaschen mit etwas Alkohol nach und trocknet im Dunkeln.

Bei dieser Darstellung kann ein rohes Amin verwendet werden, doch darf dasselbe nicht lange im feuchten Zustand gewesen sein. Das leicht oxydable Amin geht nämlich, besonders feucht, langsam in grünliche Oxydationsprodukte über, deren Anwesenheit eine Ausscheidung des Diazooxydes sehr verlangsamen, sogar verhindern kann. Wird etwas ausgeschieden, so ist es jedenfalls missfarbig und nicht mehr zu reinigen.

Das Präparat wird am besten nicht umkrystallisirt und ist direkt zur Analyse zu gebrauchen.

Cohen hatte die Substanz aus Wasser umkrystallisiert und in Folge dessen ein verunreinigtes Präparat, das bei 140° verpuffte, in Händen. Die reine Substanz bildet schöne, orangerote Nadeln, die exakt zwischen 173° und 174° verpuffen; wird sehr langsam erhitzt, so tritt keine Verpfuffung ein, sondern der Körper zersetzt sich schon vorher, jedoch ohne zu schmelzen.

Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Wasser ohne Stickstoffentwicklung und zwar mit roter Farbe.

Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Farbenveränderung.

Löslich langsam in Alkalien mit blutroter, schwach blau fluoreszierender Farbe. Es lässt sich aus diesen alkalischen Lösungen kein reines Diazooxyd mehr durch Ansäuern gewinnen.

Am Licht färbt sich das Diazooxyd ziemlich rasch dunkel.

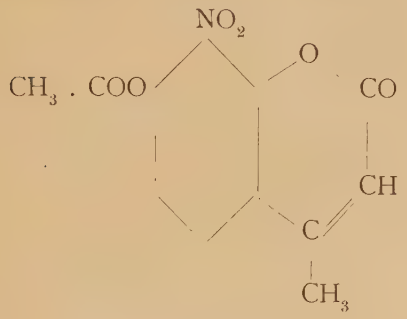
Die Liebermann'sche Reaktion auf Nitrosokörper, die von Cohen beobachtet ist, konnte ich niemals bekommen.

I. 0,1828 Substanz gaben 0,3958 CO_2 und 0,0506 H_2O
II. 0,1109 „ „ 0,2409 CO_2 „ 0,0256 H_2O
III. 0,1452 „ „ 18,8 ccm N bei 736 mm und 23°
IV. 0,1145 „ „ 14,8 ccm N bei 736 mm und 22°.

Für $C_{10}H_6O_3N_2 = 202$

Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C = 59,4	59,1	59,3			%
H = 3,0	3,1	2,6			%
N = 13,9			14,1	14,2	%.

3-Nitro-β-methylumbelliferonacetat.



3,0gr 3-Nitro-β-methylumbelliferon werden mit der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid und etwa 0,5 gr wasserfreiem Natriumacetat bis zur Lösung gekocht. Nach dem Erkalten wird das erstarrte Reaktionsgemisch mit Wasser bis zum Verschwinden des Essigsäureanhydrid geschüttelt und dann abgesaugt.

Aus 70 -- 80 % Essigsäure krystallisiert es in schönen gelben Krystallplättchen vom Schmelzpunkt 165—166°.

Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol.

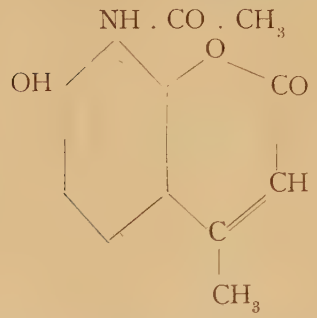
Durch Alkalien wird es sehr leicht zu 3-Nitro-β-methylumbelliferon verseift.

I. 0,1225 Substanz gaben 0,2453 CO_2 und 0,0378 H_2O
II. 0,141 „ „ 0,2825 CO_2 „ 0,0446 H_2O.

Für $C_{12}H_9NO_6 = 263$

Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C = 54,7	54,6	54,7	%
H = 3,5	3,5	3,6	%.

3-Acetamido-β-methylumbelliferon.



10,0 gr 3-Nitro-β-methylumbelliferonacetat löst man heiss in 30,0 gr Eisessig, bringt es durch rasches Abkühlen in möglichst feine Verteilung und giesst dazu auf einmal eine wiedererkaltete Lösung von 28,0 gr Zinnchlorür in 50,0 gr konzentrierter Salzsäure. Man schwenkt häufig um und sorgt durch eventuelles Kühlen dafür, dass die Temperatur nicht über 40—50° steigt. Nach erfolgter Lösung stellt man noch eine Stunde beiseite und setzt dann etwa 200,0 gr Wasser zu. Nach 2stündigem Stehen ist alles Acetamidoumbelliferon abgeschieden und wird abfiltriert. Sollte eine Probe beim Umkrystallisieren aus Eisessig sich dunkler färben, was von einem Gehalt an Zinnoxychlorid herrührt, entfernt man dieses durch Lösen in einem Gemisch von 8 Teilen Eisessig und 2 Teilen konzentrierter Salzsäure und Wiederausfällen durch Zusatz von 10 Teilen Wasser.

Aus Eisessig krystallisiert es in sehr kleinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 290°. Schwierig löslich in Eisessig, schwerer noch in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Löslich in kohlensauren und ätzenden Alkalien mit prachtvoll blauer, schwach rötlich getönter Fluorescenz bei starker Verdünnung.

Seine Lösung in Eisessig und Alkohol, selbst in Wasser, fluoresziert mattblau.

In konzentrierter Schwefelsäure löslich mit schwach blauroter Fluorescenz.

Mit Eisenchlorid entsteht eine grünlich-gelbe Färbung, die rasch bräunlich wird.

Es giebt die Tafel'sche Anilidreaktion mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat nicht.

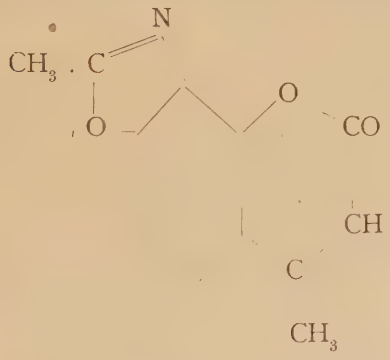
Durch anhaltendes Kochen mit konzentrierter Salzsäure lässt sich die Acetylgruppe abspalten, und es entsteht 3-Amino-β-methylumbelliferon.

I. 0,1127 Substanz gaben 0,2548 CO_2 und 0,0485 H_2O
II. 0,1081 „ „ 0,2449 CO_2 „ 0,0483 H_2O.

Für $C_{12}H_{11}NO_4$ = 233

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 61,8	61,7	61,8 %
H = 4,8	4,8	5,0 %.

Aethenyl-3-amino-β-methylumbelliferon.



1. Aus 3-Nitro-β-methylumbelliferonacetat.

Die berechnete Menge Natronlauge, welche zur Neutralisation der Säuren und Lösung des Zinns des bei der Darstellung von 3-Acetamido-β-methylumbelliferon erhaltenen Reaktionsgemisches nötig ist, wird mit Eisstückchen in einen Schütteltrichter gegossen, und absoluter Aether zugegeben.

Man trägt nun in kleinen Portionen die Reaktionsflüssigkeit ein und schüttelt nach jedem Zusatz kräftig durch, wobei darauf zu achten ist, dass keine Erwärmung eintritt. Schliesslich wird die ätherische Lösung getrennt, mit Potasche etwa $^1/_2$ Stunde zum Trocknen beiseite gestellt, und der Aether abdestilliert. Die zurückbleibende Anhydrobase wird aus Benzol — eventuell mit Zusatz von etwas Ligroïn — oder Alkohol umkrystallisiert und stellt feine, weisse, schwach ins gelbe spielende, Krystallnadeln dar, welche fächerartig vereinigt sind. Den scharfen Schmelzpunkt, wie bei der folgenden Darstellungsmethode, konnte ich nicht bekommen.

Aus dem alkalischen Gemisch lässt sich durch Ansäuern das zum weitaus grössten Teil schon entstandenen 3-Acetamido-7-methylumbelliferon gewinnen.

2. Aus Acetylverbindungen des Amin's.

Durch trockene Destillation im Vakuum gehen die 3 verschiedenen Acetylverbindungen des Amins unter Abspaltung von Wasser, resp. Essigsäure, oder Essigsäureanhydrid, zum Teil in die Anhydrobase über. Die besten Ausbeuten lieferte die Monacetylverbindung. Durch kaltes Behandeln mit Sodalösung lässt sich die unveränderte Acetylverbindung leicht trennen. Aus Benzol oder Alkohol umkrystallisiert stellte die Anhydrobase feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 196—197° dar.

Das Aussehen der Kryställchen war nach beiden Darstellungsmethoden dasselbe.

Ziemlich leicht löslich in Benzol und Alkohol; weniger leicht in Aether, schwer löslich in Wasser.

Beim Stehen mit verdünnten Säuren, am leichtesten mit Salzsäure, tritt langsam Lösung ein, und es scheidet sich nach ganz kurzem Stehen schon die Monacetylverbindung aus. In der Wärme erfolgt diese Umwandlung noch schneller.

Beim Stehen mit Wasser, auch Natronlauge in der Kälte scheint sich der Ring nicht zu öffnen.

Bei längerem Kochen mit Natronlauge dagegen öffnet sich der Ring unter Entstehen der Monacetylverbindung.

Die Base giebt weder die Tafel'sche Reaktion, noch eine solche mit Eisenchlorid. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht die Base wohl in Lösung, wird aber nicht verändert.

Für $C_{12}H_9O_3N = 215$

Nach 1)

I. 0,103 Substanz gaben 0,2528 CO_2 und 0,0387 H_2O

II. 0,1017 Substanz gaben 5,9 ccm N bei 744 mm und 18°.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 67,0	67,0	%
H = 4,2	4,2	%
N = 6,5		6,6 %.

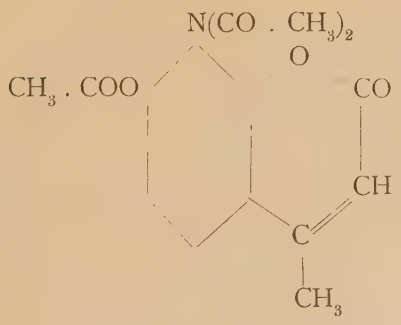
Nach 2). (Schmelzpunkt 196—197°).

I. 0,1215 Substanz gaben 0,2987 CO_2 und 0,0455 H_2O

II. 0,1204 „ „ 0,2957 CO_2 „ 0,0468 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 67,0	67,0	67,0 %
H = 4,2	4,2	4,3 %.

3-Diacetamido-3-methylumbelliferonacetat.



3,0 gr 3-Amino-β-methylumbelliferon werden mit 9,0 gr Essigsäureanhydrid und etwa 0,5 gr wasserfreien Natriumacetat bis zur erfolgten Lösung gekocht, und nach dem Erkalten mit Wasser bis zum Verschwinden der Essigsäureanhydridtröpfchen durchgeschüttelt. Das feste Reaktionsprodukt wird von der Flüssigkeit getrennt und aus 50% Essigsäure umkrystallisiert. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 183—184°.

Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Unter Abspaltung der am Hydroxylrest sitzenden Acetylgruppe löslich in Alkalien, wie starker Salzsäure.

Durch anhaltendes Kochen mit starker Salzsäure lassen sich auch die 2 andern Acetylgruppen abspalten, und es entsteht 3-Amino-β-methylumbelliferon.

Es zeigt die Tafel'sche Reaktion, giebt aber keine Eisenchloridreaktion.

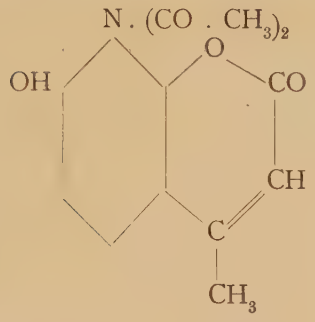
Beim trockenen Destillieren im Vakuum zerfällt es teilweise in Essigsäureanhydrid und die Anhydrobase.

I. 0,139 Substanz gaben 0,3087 CO_2 und 0,058 H_2O
II. 0,152 „ „ 0,337 „ „ 0,066 „
III. 0,1321 „ „ 0,2915 „ „ 0,0568 „
IV. 0,1143 „ „ 0,2537 „ „ 0.0485 „

Für $C_{16}H_{15}NO_6 = 317$

Berechnet:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	
C = 60,5	60,6	60,4	60,2	60,5	%
H = 4,8	4,7	4,9	4,8	4,8	%.

3-Diacetamido-β-methylumbelliferon.



Das 3-Diacetamido-β-methylumbelliferonacetat wird in kaltem alkoholischem Kali gelöst. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser und Ansäuern fällt das Diacetylderivat in weissen Flocken heraus. Aus Eisessig krystallisiert es in feinen, weissen Prismen vom Schmelzpunkt 261°—262°.

Löslich in Eisessig, konzentrierter Salzsäure, schwerer in Alkohol.

Die verdünnte alkalische Lösung zeigt rein blaue Fluorescenz.

Mit Eisenchlorid tritt, wie bei der Monacetylverbindung, eine grünlich-gelbe Färbung auf, die rasch in bräunlich übergeht.

Es zeigt die Tafel'sche Reaktion.

Durch anhaltendes Kochen mit konzentrierter Salzsäure spaltet es die Acetylgruppen ab und geht in 3-Amino-β-methylumbelliferon über.

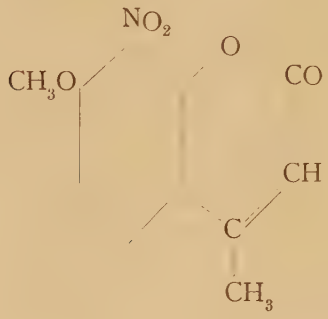
Beim Destillieren im Vakuum spaltet es zum Teil Essigsäure ab und geht in die Anhydrobase über.

I. 0,129 Substanz gaben 0,2885 CO_2 und 0,0580 H_2O
II. 0,122 „ „ 0,2735 „ „ 0,0544 „

Für $C_{14}H_{13}NO_5$ = 275

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	
C = 61,1	61,0	61,2	%
H = 4,8	5,0	5,0	%.

3-Nitro-β-methylumbelliferonmethyläther.



5,0 gr 3-Nitro-β-methylumbelliferon werden mit einer Lösung von 1 Atom Natrium in 30,0 gr Methylalkohol innig durchgeschüttelt. Das entstandene Natriumsalz löst sich nicht auf. Man setzt jetzt 5,0 gr Jodmethyl zu und erhitzt im Rohr etwa 1—2 Stunden auf 100°. Man erhält ein Gemenge von Methyläther und unveränderter Substanz, welch letztere durch Alkali entfernt werden kann.

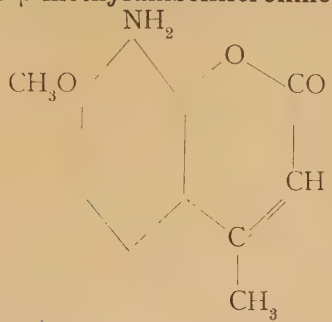
Aus Eisessig umkrystallisiert stellt der Methyläther kleine, körnige, fast weisse Kryställchen vom Schmelzpunkt 230° dar. Löslich in Eisessig, weniger leicht in Alkohol.

I. 0,122 Substanz gaben 0,2501 CO_2 und 0,0418 H_2O
II. 0,1294 „ „ 0,2667 „ „ 0,0447 „

Für $C_{11}H_9O_5N$ = 235

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	
C = 56,1	55,9	56,2	%
H = 3,9	3,8	3,9	%

3-Amino-β-methylumbelliferonmethyläther.



1,0 gr 3-Nitro-β-methylumbelliferonmethyläther wird fein zerrieben mit 4,0 gr Zinnchlorür, 10,0 gr konzentrierter Salzsäure und 3,0 gr Alkohol am Rückflusskühler vorsichtig erhitzt. Es tritt plötzlich die Reaktion ein, und es scheidet sich dabei sofort das Zinndoppelsalz des Amins aus. Nach Zusatz von weiteren 10,0 gr Salzsäure stellt man etwa eine Stunde in kaltes Wasser beiseite, und saugt dann das Doppelsalz ab. Aus seiner wässerigen Lösung wird durch Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt, und das in Lösung verbliebene Amin mit Natriumacetat ausgefällt. Es fällt hiebei in voluminösen, flaumähnlich gruppierten Nädelchen.

Aus 30% Alkohol umkrystallisiert, sind es schön ausgebildete, schwach gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 161°.

Der Methyläther zeigt, abgesehen von seiner Unlöslichkeit in kalten, verdünnten Alkalien, ganz ähnliche Eigenschaften, wie das nicht methylierte Amin.

Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Wasser.

Eisenchlorid giebt eine schwach grünlichgelbe Färbung, die aber bald in ein schwaches Weinrot übergeht.

Mit salpetriger Säure in saurer Lösung entsteht ein leicht lösliches Diazosalz, welches aber nicht in das entsprechende Dioxykumarin verwandelt werden konnte.

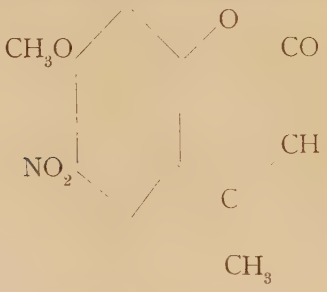
Dieses Amin scheint trotz häufigen Umkrystallisierens nur schwer ganz rein zu bekommen zu sein. Das entsprechende Aminoresorcin ist ja auch sehr unbeständig und oxydiert sich ziemlich rasch an der Luft.

I. 0,1085 Substanz gaben 0,2518 CO_2 und 0,0521 H_2O
II. 0,1153 „ „ 0,2692 „ „ 0,0552 „
III. 0,1146 „ „ 0,268 „ „ 0,055 „
IV. 0,123 „ „ 0,2881 „ „ 0,0585 „

Für $C_{11}H_{11}O_3N$ = 205

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 64,4	63,3	63,7	63,8	63,9 %
H = 5,4	5,4	5,4	5,4	5,3 %

5?-Nitro-β-methylumbelliferonmethyläther.



Wird β-Methylumbelliferonmethyläther[1]) genau auf dieselbe Art, wie das nicht methylierte Umbelliferon, in der 10 fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure nitriert, so entstehen 2 stellungsisomere Nitrokörper. Der schon erwähnte Methyläther mit der Nitrogruppe in 3-Stellung in grösserer Menge, und zum kleineren Teil ein Methyläther, der die Nitrogruppe in 5-Stellung haben dürfte. Dieser letztere kann isoliert werden, wenn man das Reaktionsprodukt mit der 10 fachen Menge eines Gemisches aus 2 Teilen Nitrobenzol und 1 Teil Alkohol einige Zeit im Sieden erhält, und hierauf noch heiss absaugt. Derselbe Prozess wird mit dem aus der heissen Lösung auskrystallisierenden Produkt in der Weise nochmals wiederholt, dass man jetzt die 6fache Menge

1) B 16. 2125.

Nitrobenzolalkohol zum Auskochen verwendet. Als nicht gelöst bleibt der 5-Nitromethyläther auf dem Filter zurück, und ist nach 2—3 maligem Umkrystallisieren aus Eisessig vollständig rein. Auf diese Weise ist dem Isomerengemenge beinahe aller 5-Nitrokörper entzogen.

Schwieriger gelingt die Isolierung des 3-Nitrokörpers aus dem Rückstande.

Lange, mattgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 281°—282°.

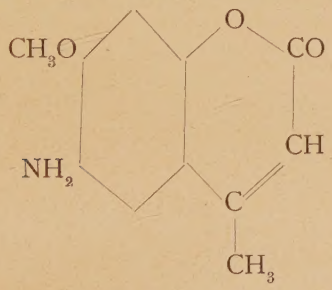
In Eigenschaften dem isomeren 3-Nitromethyläther äusserst ähnlich, unterscheidet er sich ausser durch seinen Schmelzpunkt nur noch durch seine Schwerlöslichkeit.

I. 0,1084 Substanz gaben 0,2217 CO_2 und 0,0404 H_2O
II. 0,1171 „ „ 0,240 „ „ 0,0405 „

Für $C_{11}H_9O_5N$ = 235

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 56,1	55,8	55,9 %
H = 3,9	4,2	3,9 %

5?-Amino-β-methylumbelliferonmethyläther.



1,0 gr 5-Nitro-β-methylumbelliferonmethyläther wird in eine heisse Lösung von 4,0 gr Zinnchlorür in 10,0 gr starker Salzsäure und 3,0 gr Alkohol langsam eingetragen; nach erfolgter Lösung werden noch 10,0 gr Salzsäure zugesetzt. Nach einer Stunde ist das Zinndoppelsalz des Amins abgeschieden, und die Gewinnung des Amins daraus erfolgt

auf demselben Wege, wie bei der Darstellung des isomeren Amins in 3-Stellung angegeben ist.

Aus einer Mischung von gleichen Teilen Eisessig und Alkohol umkrystallisiert stellt es glänzende, hellgelbe Plättchen vom Schmelzpunkt 223° dar.

Die Eigenschaften sind vollständig denen des isomeren Amins entsprechend. Hervorzuheben ist wieder die schwerere Löslichkeit und die in bedeutend stärkerem Masse hervortretende grüne Fluoreszenz seiner alkoholischen Lösung. Die Diazoverbindung liess sich gleichfalls nicht umkochen.

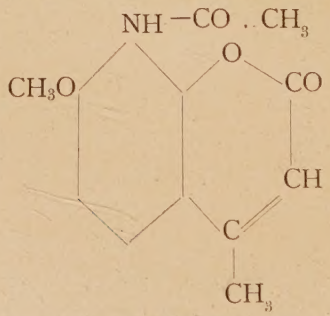
Die Analyse zeigte eine ähnliche Abweichung von der normalen Fehlergrenze, wie beim isomeren 3-Aminomethyläther.

I. 0,1248 Substanz gaben 0,2913 CO_2 und 0,0586 H_2O
II. 0,1271 „ „ 0,2962 „ „ 0,0586 „

Für $C_{11}H_{11}O_3N$ = 205

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 64,4	63,7	63,6 %
H = 5,4	5,3	5,2 %

3-Acetamido-7-methylumbelliferonmethyläther.



3-Amino-7-methylumbelliferonmethyläther wird bei gelinder Wärme in etwa der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Acetylderivat aus. Das Essigsäureanhydrid wird am besten mit wenig Alkohol versetzt und abgesaugt.

Aus Wasser umkrystallisiert stellt es lange, weisse Nadeln oder kleine, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 215° dar. Es krystallisiert aus Wasser immer zuerst in Prismen, erst bei stärkerem Abkühlen kommt es in Nadeln.

Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Wasser. Es giebt die Tafel'sche Reaktion nicht. Die Lösungen zeigen keine Fluoreszenz.

Beim Kochen mit Salzsäure wird die Acetylgruppe wieder abgespalten, und es entsteht 3-Amino-7-methylumbelliferon-methyläther.

I. 0,1383 Substanz gaben 0,319 CO_2 und 0,0652 H_2O
II. 0,1065 „ „ 0,2452 „ „ 0,0493 „

Für $C_{13}H_{13}O_4N$ = 247.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 63,1	62,9	62,8 %
H = 5,3	5,4	5,2 %

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil 11

3-Nitro-β-methylumbelliferon 11
3-Amino-β-methylumbelliferon 13
Acetylverbindungen 15
Methyläther 21
Kumarin- und Kumarsäuren 23

Experimenteller Teil 25

3-Nitro-?-methylumbelliferon 25
Abbau desselben zu 2-Nitroresorcin 26
2-Nitroresorcindibenzoat 27
3-Amino-β-methylumbelliferon 28
β-Methylkumarin 3-4-Diazooxyd 29
3-Nitro-β-methylumbelliferonacetat 31
3-Acetamido-β-methylumbelliferon 32
Aethenyl-3-amino-β-methylumbelliferon 33
3-Diacetamido-β-methylumbelliferonacetat 35
3-Diacetamido-β-methylumbelliferon 37
3-Nitro-β-methylumbelliferonmethyläther 38
3-Amino-β-methylumbelliferonmethyläther 39
5?-Nitro-β-methylumbelliferonmethyläther 40
5?-Amino-β-methylumbelliferonmethyläther 41
3-Acetamido-β-methylumbelliferonmethyläther 42